

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162468  
 (43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/24

H01M 10/24

(21)Application number : 09-331773

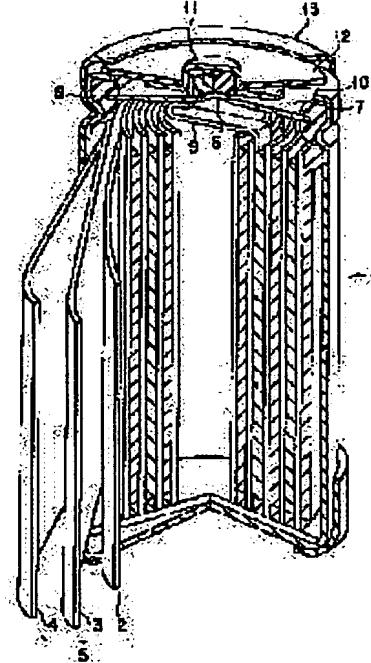
(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1997

(72)Inventor : SUZUKI HIDEJI  
TAKENO KAZUHIRO**(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To lengthen the charge/discharge cycle life by including a conductive binder in at least one electrode of a positive electrode and a negative electrode.

**SOLUTION:** A negative electrode 4 is prepared by kneading a negative active material comprising a hydrogen storage alloy, a conductive material, and a conductive binder with water, filling the kneaded mixture in a conductive substrate, and drying them. As the conductive binder, 0.3–3.0 pts.wt. water soluble sulphonated polyaniline is mixed to 100 pts.wt. hydrogen storage alloy to prevent the coming off of the negative active material and drop in discharge capacity. A positive electrode 2 is prepared in such a way that metal hydroxide powder such as nickel hydroxide, a conductive material such as cobalt hydroxide, and a binder are kneaded with water, the kneaded mixture is filled in a current collector of a conductive substrate, dried, then they are rolled. As the binder, the use of a conductive binder like the negative electrode is preferable. The active material is firmly held in the current collector, current collecting efficiency is enhanced, battery capacity is ensured, and cycle life is lengthened.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-162468

(43)公開日 平成11年(1999)6月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 4/62  
4/24  
10/24

識別記号

F I  
H 01 M 4/62  
4/24  
10/24

C  
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-331773

(22)出願日 平成9年(1997)12月2日

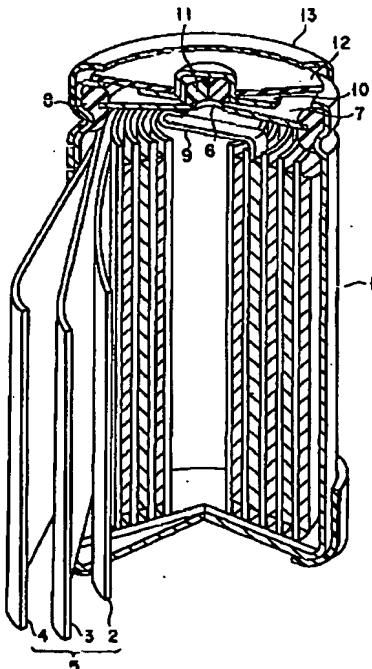
(71)出願人 000003539  
東芝電池株式会社  
東京都品川区南品川3丁目4番10号  
(72)発明者 鈴木 秀治  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(72)発明者 武野 和太  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電池本来の放電容量を有し、かつサイクル寿命が向上されたアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 水酸化ニッケルなどの活性物質から成る正極2及び水素吸蔵合金などの活性物質から成る負極4を具備し、前記正極2及び前記負極4のうち少なくともいずれか一方の電極はスルホン化ポリアニリンなどの導電性の接着剤を含むことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極及び負極を具備し、前記正極及び前記負極のうち少なくともいずれか一方の電極は導電性の結着剤を含むことを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項2】 前記負極は導電性の結着剤及び導電性の繊維を含むことを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極や負極に含まれる結着剤を改良したアルカリ二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルカリ二次電池の一例であるニッケル水素二次電池の負極は、例えば、水素吸蔵合金粉末、導電剤（例えば、カーボン微粉末）、結着剤（例えば、ポリテフレルオロエチレン（PTFE）か、もしくはゴム系バインダーと、ポリアクリル酸ナトリウムとカルボキシメチセルロースからなる）及び水を混練してペーストを調製し、前記ペーストを集電体（例えば、パンチドメタル）に充填し、乾燥し、圧延を施すことにより作製される。

【0003】前記結着剤に用いられているポリテフレルオロエチレンや、ゴム系バインダーは、結着性に優れるため、充放電サイクルの進行に伴って水素吸蔵合金が微粉化した際に合金が負極から脱落するのを防止することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したポリテフレルオロエチレンや、ゴム系バインダーは、絶縁材料であるため、負極の集電効率を阻害する要因になる。従って、これらを結着剤として使用すると、充放電時の分極が大きくなり、電池本来の容量が得られないという問題点がある。また、負極における充放電時の電気化学反応が不均一に生じるようになるため、充電時に正極から発生する酸素ガスを負極で吸収しきれなくなり、内圧が上昇しやすい。このため、漏液の危険性がある。本発明は、電池本来の放電容量を有し、かつサイクル寿命が向上されたアルカリ二次電池を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ二次電池は、正極及び負極を具備し、前記正極及び前記負極のうち少なくともいずれか一方の電極は導電性の結着剤を含むことを特徴とするものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るアルカリ二次電池の一例（円筒形アルカリ二次電池）を図1を参照して説明する。有底円筒状の容器1内には、正極2と負極4とをその間にセパレータ3を介在させながら捲回する

ことにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0007】以下、前記負極4、正極2、セパレータ3及びアルカリ電解液を用意する。

## 1) 負極4

この負極4は、負極活物質及び導電性を有する結着剤を含む。

【0008】この負極4は、例えば、負極活物質、導電剤および導電性結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより製造される。

【0009】前記負極活物質としては、例えば金属カドミウム、水酸化カドミウムなどのカドミウム化合物、水素等を挙げることができる。水素のホスト・マトリックスとしては、例えば、水素吸蔵合金を挙げができる。

【0010】中でも、前記水素吸蔵合金は、前記カドミウム化合物を用いた場合よりも蓄電池の容量を向上できるため、好ましい。前記水素吸蔵合金は、格別制限されるものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。例えば、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MnNi}_5$ （Mnはミッショメタル）、 $\text{LnNi}_5$ （LnはLaを含む希土類元素から選ばれる少なくとも一種）、これら合金のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元素系のもの、またはTiNi系、TiFe系のものを挙げることができる。特に、一般式 $\text{LnNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ （原子比w, x, y, zの合計値は5.00 ≤ w+x+y+z ≤ 5.50である）で表される組成の水素吸蔵合金は充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制して充放電サイクル寿命を向上できるための好適であ

る。

【0011】前記導電性結着剤は、ペーストの安定性を向上させる観点から、水溶性であることが好ましい。このような結着剤としては、例えば、スルホン化ポリアニリン、ポリビロール、ポリアセン、ポリフェニリン等を挙げることができる。

【0012】前記導電性結着剤の配合量は、前記負極合金100重量部に対して0.3重量部～3.0重量部の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記配合量を0.3重量部未満になると、負極活物質の脱落、特に水素吸蔵合金を使用する場合には充放電サイクル中の合金の脱落が顕著になってサイクル寿命が低下する恐れがある。一方、前記配合量が3.0重量部を越えると、負極活物質の配合量が低くなつて放電容量が低下する恐れがある。

【0013】前記負極には、ペーストの安定性を向上させる観点から、水溶性もしくは親水性の結着剤を併用しても良い。かかる結着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシメチルセルロース(HPMC)、ポリアクリル酸塩(例えば、ポリアクリル酸ナトリウム(SPA))、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド、COOX基を少なくとも1つ有するモノマーとビニルアルコールとの共重合体(但し、Xは水素、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる1種以上の元素からなる)等のポリマーから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0014】前記導電剤としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、導電性繊維等を挙げることができる。前記導電性繊維としては、例えば、ニッケル繊維、表面に金属微粒子が付着した炭素繊維等を用いることができる。前記金属微粒子としては、ニッケル、銅からなるものを挙げることができる。特に、導電剤として導電性繊維を用いることによって、導電剤と活物質との接触面積を増加させることができるために、負極の集電効率を大幅に改善することができる。

【0015】前記導電性繊維の平均繊維径は、0.1～4.0μmの範囲にすることが好ましい。前記導電性繊維の平均繊維長は、1～40mmの範囲にすることが好ましい。

【0016】前記導電剤として前記導電性繊維を用いる場合、前記導電性繊維の配合量は、前記負極合金100重量部に対して0.1重量部～3.0重量部の範囲にすることが好ましい。前記導電性繊維の配合量をこのような範囲にすることによって、放電容量及びサイクル寿命のさらなる改善を図ることができる。

【0017】前記導電性基板としては、例えばパンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔剛板、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属多孔体などの三次元基板を挙げることが

できる。

【0018】2) 正極2

この正極2は、金属酸化物を含む合剤が集電体に担持された構造を有する。前記正極は、例えば、金属酸化物粉末、導電剤及び結着剤を水の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストを集電体に充填した後、乾燥し、圧延成形を施すことにより製造される。

【0019】前記金属酸化物としては、例えば、水酸化ニッケルを挙げができる。前記導電剤としては、例えば、水酸化コバルト、一酸化コバルト、三酸化ニコバルト、金属コバルトのようなコバルト化合物を挙げができる。

【0020】前記結着剤としては、例えばフッ素樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン)、前述した水溶性もしくは親水性結着剤、前記導電性結着剤等を挙げができる。

【0021】前記集電体としては、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキが施された樹脂などの耐アルカリ性材料からなる網状、スポンジ状、繊維状、フェルト状の導電性基板を挙げができる。

【0022】3) セパレータ

このセパレータは、例えば、ポリオレフィン繊維やナイロン繊維からなる不織布、同繊維からなる織布、もしくはこれら不織布及び織布で複合化された複合シートから形成することができる。前記セパレータをポリオレフィン繊維から構成する場合、親水化処理を施すことが好ましい。この親水化処理としては、例えば、界面活性剤の塗布、親水基を有するビニルモノマーのグラフト共重合等を採用することができる。

【0023】4) アルカリ電解液

前記アルカリ電解液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムの混合液、水酸化カリウム及び水酸化リチウムの混合液、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムの混合液等を挙げができる。

【0024】なお、前述した図1においては、正極と負極とをその間にセパレータを介在させながら渦巻き状に捲回して電極群を作製し、前記電極群を有底円筒形容器内に収納したが、正極と負極とをその間にセパレータを介在させながら交互に積層して電極群を作製し、前記電極群を有底矩形筒状容器内に収納しても良い。

【0025】以上詳述したように本発明に係るアルカリ二次電池によれば、正極か、あるいは負極、もしくは両方の電極が導電性を有する結着剤を含む。このような電極は、活物質を集電体に強固に保持しつつ、集電効率を向上させることができる。その結果、前記二次電池は、初期から十分な電池容量を確保することができ、サイクル寿命を向上することができる。

【0026】また、前記導電性結着剤としてスルホン化ポリアニリンを用いることによって、ポリテトラフルオ

ロエチレンと同等の結着性を実現しつつ、ポリテトラフルオロエチレンでは達成し得ない(1)ペーストの安定性の向上及び(2)電極の集電効率の改善を図ることができるため、前記二次電池の放電容量及びサイクル寿命をより一層向上することができる。

【0027】前記負極が前記導電性結着剤と導電性繊維の双方を含むことによって、負極の集電効率を大幅に向ふことができる。その結果、前記二次電池は、充放電時の分極を抑制することができるため、本来の容量を実現することができる。また、負極において電気化学反応が均一に生じるため、充電時に正極から発生するガスを負極で速やかに吸収することができ、充電時の内圧上昇を抑制することができる。このため、充放電サイクル寿命を向上することができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

##### 実施例1

<正極の作製>水酸化ニッケル粒子90重量部及び一酸化コバルト粒子10重量部からなる混合物に、結着剤としてカルボキシルメチルセルロース0.3重量部及びポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン(比重1.5、固体分60wt%)を固体分換算で0.5重量部を添加し、さらに水45重量部を添加して混練することによりペーストを調製した。このペーストをニッケルメッキ繊維基板内に充填し、さらにその両面に前記ペーストを塗布し、乾燥し、ローラプレスすることによりペースト式ニッケル正極を作製した。

<負極の作製>LmNi<sub>4.35</sub>Co<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.29</sub>Al<sub>0.30</sub>(ただし、LmはLa富化ミッシュメタルである)の組成からなる水素吸蔵合金粉末100重量部に、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.12重量部、スルホン化ポリアニリン1.00重量部、カーボン粉末1.00重量部及び水50重量部を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することによりペースト式水素吸蔵合金負極を作製した。

<電極群の作製>親水化処理を施したポリオレフィン製不織布をセパレータとして用意した。前述した正極と負極をその間に前記セパレータを介在させながら渦巻き状に捲回することにより渦巻き形電極群を作製した。

<電池の組立>前記電極群を有底円筒状金属製容器内に収納した後、7Nの水酸化カリウムおよび1Nの水酸化リチウムからなるアルカリ電解液を前記容器内に収容し、金属蓋体等の各部材を用い、4/3Aサイズで、公称容量が3000mAhの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

#### 【0029】比較例1

<負極の作製>LmNi<sub>4.35</sub>Co<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.29</sub>Al<sub>0.30</sub>の組成からなる水素吸蔵合金粉末100重量部に、ポリ

アクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.12重量部、ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン(比重1.5、固体分60wt%)を固体分換算で1.00重量部、カーボン粉末1.00重量部及び水50重量部を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することによりペースト式水素吸蔵合金負極を作製した。

【0030】得られた負極を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。得られた実施例1及び比較例1の二次電池について、3Aの電流値で公称容量の120%まで充電した後、3Aの電流値で放電電位が1Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、電池容量が公称容量の80%になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記表1に示す。また、表1には、同時に電池の初期容量と放電時の電位を示す。

#### 【0031】

##### 【表1】

	初期容量 (mAh)	放電電位 (V)	サイクル寿命
実施例1	2969	1.23	352
比較例1	2850	1.12	300

【0032】表1から明らかなように、導電性結着剤としてスルホン化ポリアニリンを含む負極を備えた実施例1の二次電池は、この結着剤を含まない負極を備えた比較例1の二次電池に比べて初期容量、放電電位及びサイクル寿命を向上できることがわかる。

#### 【0033】実施例2

<負極の作製>LmNi<sub>4.35</sub>Co<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.29</sub>Al<sub>0.30</sub>の組成からなる水素吸蔵合金粉末100重量部に、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.12重量部、スルホン化ポリアニリン1.00重量部、カーボン粉末1.00重量部及び水50重量部を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することによりペースト式水素吸蔵合金負極を作製した。

【0034】得られた負極を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

##### 実施例3

LmNi<sub>4.35</sub>Co<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.29</sub>Al<sub>0.30</sub>の組成からなる水素吸蔵合金粉末100重量部に、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.12重量部、スルホン化ポリアニリン1.00重量部、表面がニッケル微粒子で被覆された炭素繊維1.00重量部及び水50重量部を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することによりペースト式水素吸蔵合金負極を

作製した。なお、前記炭素繊維は、平均繊維長が1.0mmで、平均繊維径が1.0μmで、ニッケル微粒子層の厚さが0.1μmであった。

【0035】得られた負極を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

#### 比較例2

<負極の作製>  $\text{LmNi}_{4.35}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.29}\text{Al}_{0.30}$  の組成からなる水素吸蔵合金粉末100重量部に、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.12重量部、ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを固形分換算で1.00重量部、平均繊維長が1.0mmで、平均繊維径が1.0μmのニッケル繊維1.00重量部及び水50重量部を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することによりペースト式水素吸蔵合金負極を作製した。

【0036】得られた負極を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。得られた実施例2～3及び比較例2の二次電池について、3Aの電流値で公称容量の120%まで充電した後、3Aの電流値で放電電位が1Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、電池容量が公称容量の80%になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記表2に示す。また、表2には、同時に電池の初期容量と放電時の電位を示す。

#### 【0037】

#### 【表2】

	初期容量 (mAh)	放電電位 (V)	サイクル寿命
実施例2	3056	1.29	450
実施例3	3054	1.28	445
比較例2	2975	1.22	350

【0038】表2から明らかなように、導電性接着剤及び導電性繊維を併用した負極を備えた実施例2、3の二次電池は、前記導電性接着剤を含まず、前記導電性繊維のみを含む負極を備えた比較例2の二次電池に比べて初期容量、放電電位及び充放電サイクル寿命を大幅に向上去ることがわかる。

#### 【0039】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係るアルカリ二次電池によれば、電池本来の容量を実現することができ、サイクル寿命を向上することができる等の顕著な効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ二次電池の一例を示す部分切欠斜視図。

#### 【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セバレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

【図 1】

